

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120690

(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl.

C07F 7/18
A01N 55/00
C09K 3/00
// C09K 3/18

(21)Application number : 08-280877

(71)Applicant : JAPAN ENERGY CORP

(22)Date of filing : 23.10.1996

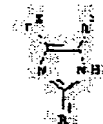
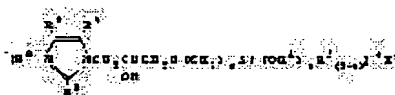
(72)Inventor : TSUCHIDA KATSUYUKI
KUMAGAI MASASHI

(54) NEW QUATERNARY IMIDAZOLIUM SALT DERIVATIVE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce the subject new derivative, comprising a specific quaternary imidazolium salt derivative, capable of imparting a long pot life at ambient temperature and useful as an epoxy resin curing agent capable of rapidly carrying out a curing reaction under curing conditions and as a surface treating agent, an antimicrobial agent, etc.

SOLUTION: This new quaternary imidazolium salt derivative is represented by formula I [R1 to R3 are each H, vinyl or a 1-20C alkyl or R2 and R3 together may form an aromatic ring; R4 and R5 are each a 1-5C alkyl; R6 is H, a 1-18C (substituted)alkyl or alkenyl; X is a halogen, an organic acid or an inorganic acid residue; (m) is 1-10; (n) is 1-3], formula II, etc., and is capable of imparting a long pot life at ambient temperature and useful as an epoxy resin curing agent capable of carrying out a curing reaction under curing conditions and a hydrophilic surface treating agent, an antimicrobial agent, etc. The compound is obtained by reacting an imidazole compound represented by formula III with a 3-glycidyloxypropylsilane compound represented by formula IV at 20-80° C, and then reacting the resultant compound with a quaternizing agent represented by the formula R6X at 80-200° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120690

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 F 7/18

C 0 7 F 7/18

U

A 0 1 N 55/00

A 0 1 N 55/00

Z

C 0 9 K 3/00

C 0 9 K 3/00

B

R

// C 0 9 K 3/18

3/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平8-280877

(22) 出願日

平成8年(1996)10月23日

(71) 出願人 000231109

株式会社ジャパンエナジー

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72) 発明者 土田 克之

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(72) 発明者 熊谷 正志

埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号 株式

会社ジャパンエナジー内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

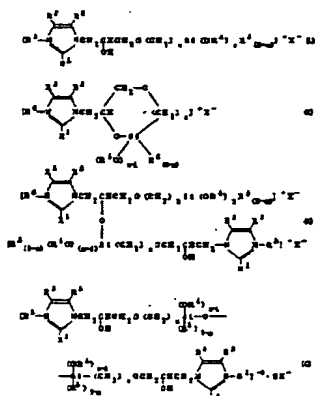
(54) 【発明の名称】 新規第四級イミダゾリウム塩誘導体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 室温での長い可使時間を付与し、硬化条件下で速やかに硬化するエポキシ樹脂硬化剤として、また親水性表面処理剤、抗菌剤として有用な新規第四級イミダゾリウム塩誘導体の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される新規第四級イミダゾリウム塩誘導体。
【化1】

【ただし、一般式(1)～(4)において、R¹、R²、R³はそれぞれ水素、ビニル基、または炭素数が1～20のアルキル基であって、R²とR³とで芳香環を形成していてもよく、R⁴、R⁵はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、R⁶は水素、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、Xはハロゲン、有機酸または無機酸残基、また、mは1～10、nは1～3を示す】

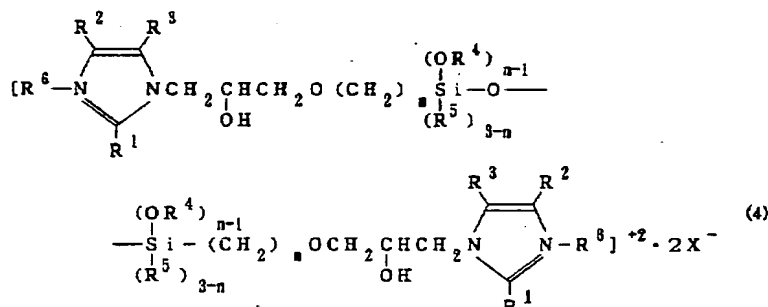
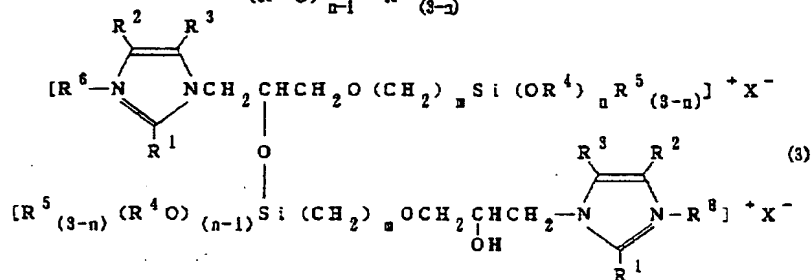
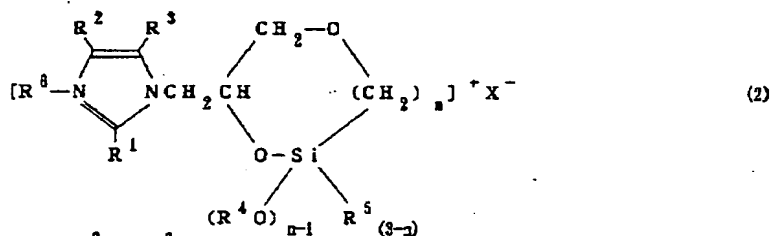
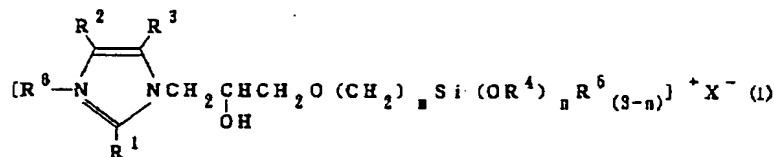


【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)、(2)、(3)又は

(4)で表される新規第四級イミダゾリウム塩誘導体。

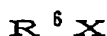
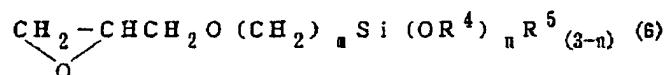
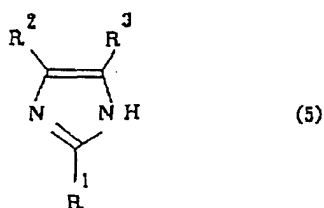
【化1】



【ただし、一般式(1)～(4)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、ビニル基、または炭素数が1～20のアルキル基であって、 R^2 と R^3 とで芳香環を形成していてもよく、 R^4 、 R^5 はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、 R^6 は水素、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、 X はハロゲン、有機酸または無機酸残基、また、 m は1～10、 n は1～3を示す】

【請求項2】 下記一般式(5)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(6)で表わされる3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを80～200℃で反応させた後引き続き下記一般式(7)で表される四級化剤と80～200℃で反応させることを特徴とする請求項1記載の新規第四級イミダゾリウム塩誘導体の製造方法。

【化2】



【ただし一般式(5)～(7)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ水素、ビニル基または炭素数が1～20アルキル基であって、 R^2 と R^3 とで芳香環を形成していてもよく、 R^4 と R^5 はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、 R^6 は水素、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、Xはハロゲン、有機酸または無機酸残基、また、mは1～10、nは1～3を示す】

【請求項3】 請求項1記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種と、金属、金属のカルボン酸塩、金属のアセチルアセトン錯体、塩基性酸化物、両性酸化物、金属の炭酸塩、金属水素化物、アミン類よりなる群から選ばれた1種または2種以上のアニオン受容体を用いて硬化させることを特徴とするエポキシ樹脂硬化方法。

【請求項4】 請求項1記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種を有効成分とする親水性表面処理剤。

【請求項5】 請求項1記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種を有効成分とする抗菌剤。

(7)

【発明の詳細な説明】

【0001】

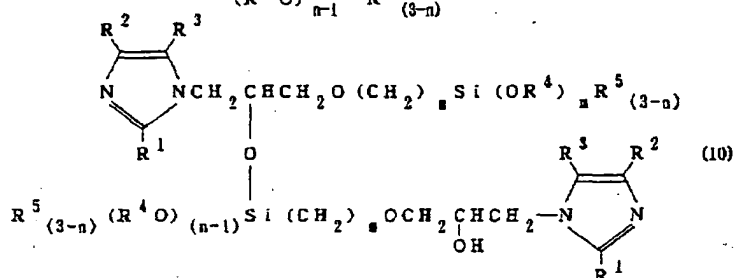
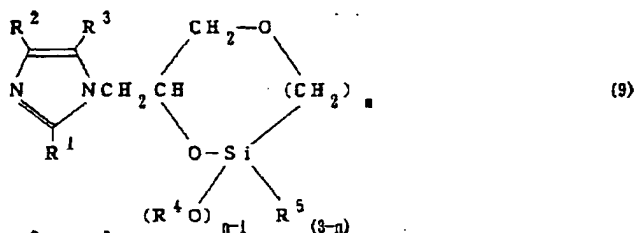
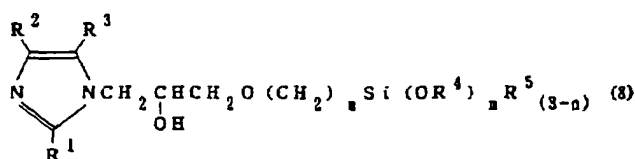
【発明の属する技術分野】本発明は、貯蔵安定性に優れた一液型エポキシ樹脂用硬化剤または硬化促進剤、金属、プラスチック等の各種基剤に親水性を付与するための表面処理剤、または抗菌剤として有用な新規な第四級イミダゾリウム塩誘導体及びその製造方法並びに用途に関する。

【0002】

【従来の技術】イミダゾール類は硬化性に優れ、かつ耐熱性の高い硬化物を与えることから注目されている硬化剤である。しかし、貯蔵安定性に問題があるため、金属錯体や各種の酸塩の形成により、塩基度をコントロールして可使時間の延長が検討されている。本発明者らは一般式(8)、(9)又は(10)で表わされるイミダゾールシラン化合物がエポキシ樹脂用硬化剤として接着性に優れた硬化性エポキシ樹脂組成物を与えるとする特許を以前に出願している(特願平7-168669)。しかしながら、このようなイミダゾールシラン化合物は従来のイミダゾール類と同様に貯蔵安定性に乏しいという問題があった。

【0003】

【化3】



【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、一般式(8)、(9)又は(10)で表されるイミダゾールシラン化合物と一般式(7)で表わされる四級化剤を反応させ、アニオン受容体と組み合わせることにより、イミダゾールシラン化合物の良好な接着特性を損なうことなく、室温では安定であり、長い可使用時間を与えるが、所定の温度で速やかに硬化反応し得る硬化剤を提供することを目的とするものである。また、本発明の別の目的は前記四級化イミダゾールシランのさらに新たな用途を提供することにある。

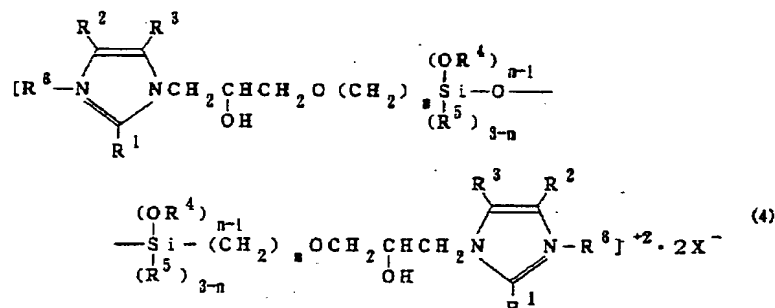
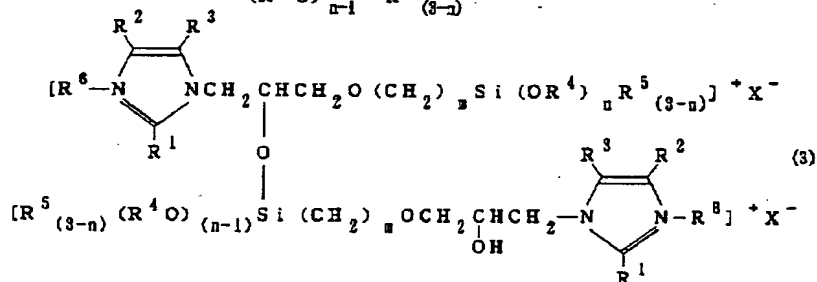
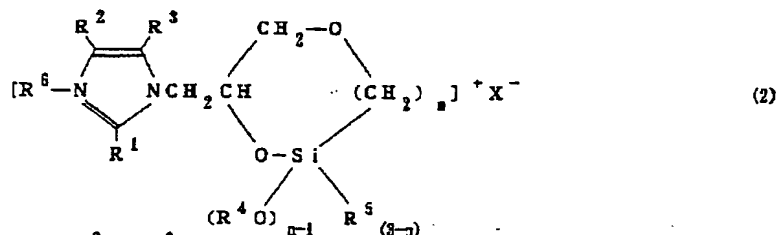
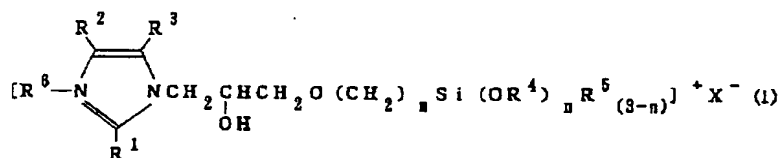
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を進めた結果、特定の第四級イミダゾリウム塩誘導体が液型エポキシ樹脂用硬化剤として優れた貯蔵安定性を与えるのみならず接着性を著しく向上させることを見いだした。しかも、本誘導体は金属、プラスチックを始めとする各種基材に親水性を付与するほか、抗菌性能をも具備しているものであることが判明した。本発明は、かかる知見に基づきなされたものであり、その要旨は、

(1) 下記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される新規第四級イミダゾリウム塩誘導体、

【0006】

【化4】

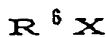
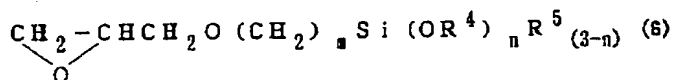
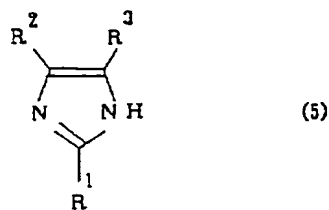


【0007】[ただし、一般式(1)～(4)において、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ水素、ビニル基、または炭素数が1～20のアルキル基であって、 R^2 と R^3 とで芳香環を形成していてもよく、 R^4 , R^5 はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、 R^6 は水素、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、 X はハロゲン、有機酸または無機酸残基、また、 m は1～10、 n は1～3を示す]

(2) 下記一般式(5)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(6)で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物と80～200℃で反応させた後、引き続き下記一般式(7)で表される四級化剤と80～200℃で反応させることを特徴とする前記(1)記載の新規第四級イミダゾリウム塩誘導体の製造方法、

【0008】

【化5】



【0009】[ただし一般式(5)～(7)において、 R^1 , R^2 , R^3 はそれぞれ水素、ビニル基または炭素数が1～20アルキル基であって、 R^2 と R^3 とで芳香環を形成していてもよく、 R^4 と R^5 はそれぞれ炭素数が1～5のアルキル基、 R^6 は水素、炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基、アルケニル基、Xはハロゲン、有機酸または無機酸残基、また、mは1～10、nは1～3を示す]

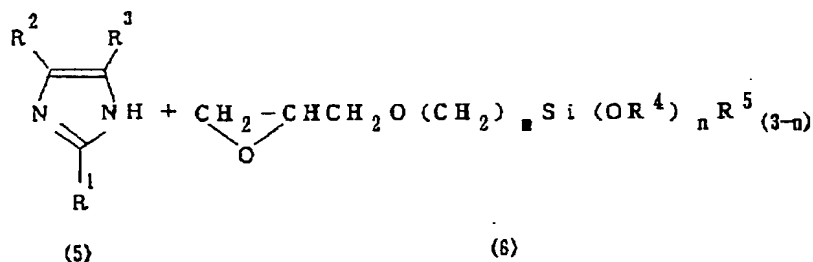
(3) 前記(1)記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種と、金属、金属のカルボン酸塩、金属のアセチルアセトン錯体、塩基性酸化物、両性酸化物、金属の炭酸塩、金属水素化物、アミン類よりなる群から選ばれた1種または2種以上のアニオン受容体を用いて硬化させることを特徴とするエポキシ樹脂硬化方法、

(4) 前記(1)記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表わされる第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種を有効成分とする親水性表面処理剤、

(5) 前記(1)記載の一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表わされる第四級イミダゾリウム塩誘導体の少なくとも1種を有効成分とする抗菌剤にある。

【0010】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】上記一般式(1)、(2)、(3)又は



(6)

(7)

(4) において R^1 , R^2 , R^3 が表すアルキル基は、その炭素数が1～20であり、特に炭素数1～12が好ましい。また、 R^2 と R^3 が形成する芳香環はベンゼン環が好ましい。 R^6 が表す炭素数1～18の置換されていてもよいアルキル基において炭素数は1～5が好ましく、またその置換基としてはフェニル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基等が好ましい。

【0012】Xが表わすハロゲンとしては塩素、臭素、ヨウ素が好ましく、また、有機酸残基または無機酸残基としてはパラトルエンスルホン酸基、ベンゼンスルホン酸基、エチル硫酸基、スルホン酸基などが好ましい。

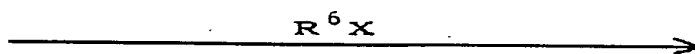
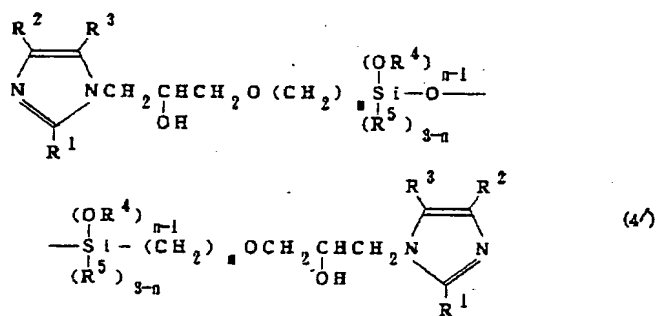
【0013】本発明の上記第四級イミダゾリウム塩誘導体は、一般式(5)で表されるイミダゾール化合物と下記一般式(6)で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物とを80～200℃で反応させた後、引き続き下記一般式(7)で表される四級化剤と80～200℃で反応させることにより製造することができる。その反応を式で示すと次のようになる。

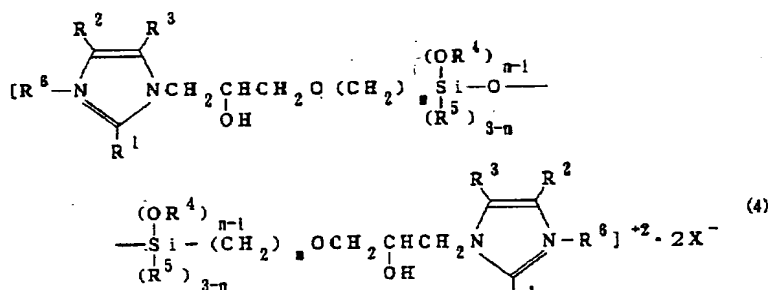
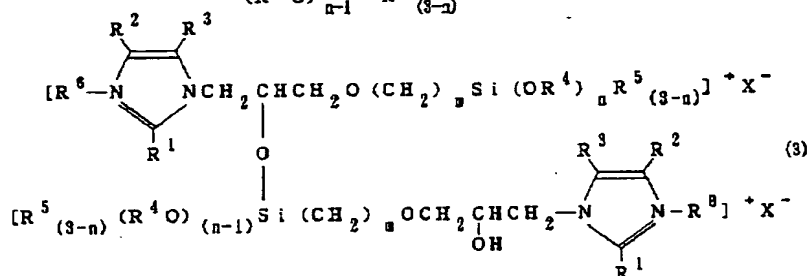
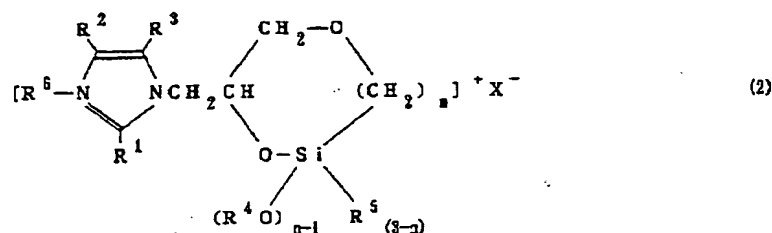
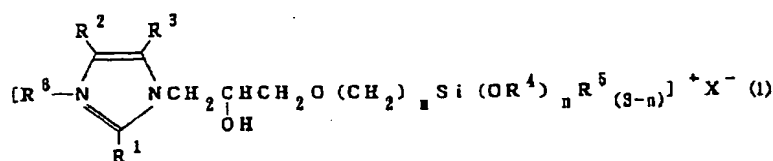
【0014】

【化6】

【0015】

【化7】





【0017】上記反応式において、各記号は前記と同義である。

【0018】上記一般式(5)で表されるイミダゾール化合物として好ましいのは、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール、2,4-ジアルキルイミダゾール、4-ビニルイミダゾール等である。これらのうち特に好ましいのは、イミダゾールである。2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール；また、2,4-ジアルキルイミダゾールとしては、2-エチル-4-メチルイミダゾール等を挙げることができる。又、上記一般式(6)で表される3-グリシドキシプロピルシラン化合物は、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシランであり、これらのうち特に好ましいものを挙げれば、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシランとしては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、また3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシ

ランとしては、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルアルコキシジアルキルシランとしては、3-グリシドキシプロピルエトキシジメチルシラン等である。又、上記一般式(7)で表される四級化剤としては、アルキルハライド、硫酸アルキル、スルホン酸エステルあるいは塩化ビニル等を使用することができる。これらのうち特に好ましいものを挙げれば、ベンジルクロライド、クロル酢酸などが挙げられる。

【0019】上記イミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルシラン化合物の反応は、特開平5-186479に記載された合成方法で行われる。すなわち、上記イミダゾール化合物と3-グリシドキシプロピルシラン化合物との反応は80~200℃の温度に加熱したイミダゾール化合物に0.1~10モル倍量の3-グリシドキシプロピルシラン化合物を滴下させながら行うとよく、反応時間は5分~2時間程度で十分である。この反応は特に溶媒を必要としないが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶剤を反応溶媒として用いても良い。なお、この反応は水分を嫌うの

で、水分が混入しないように、乾燥した窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気で行うことが好ましい。この反応において、上記一般式(1)、(2)、

(3)及び(4)で示したイミダゾールシラン化合物は混合物の状態で得られるが、これらの化合物は溶解度の差を利用する方法、カラムクロマトグラフィー等既知の手段により精製され、単離されうる。なお、エポキシ樹脂用硬化剤、親水性表面処理剤及び抗菌剤として用いる場合は、これらのイミダゾールシラン化合物は必ずしも単離する必要はなく、混合物のまま次の反応工程である四級化剤との反応に使用することができる。このようにして得られたイミダゾールシラン化合物と四級化剤との反応は80~200℃の温度に加熱したイミダゾールシラン化合物に当モル量の四級化剤を添加することで行われ、反応時間は5分~2時間程度で十分である。この反応は特に溶媒を必要としないが、クロロホルム、ジオキサン、メタノール、エタノール等の有機溶媒を反応溶媒として用いても良い。なお、この反応は水分を嫌うので、水分が混入しないように、乾燥した窒素、アルゴン等の水分を含まない気体の雰囲気で行うことが好ましい。

【0020】本発明の第四級イミダゾリウム塩誘導体は、すでに述べているようにエポキシ樹脂硬化剤、金属、樹脂、セラミックなどに親水性を付与するための表面処理剤、抗菌剤などとして有用である。エポキシ樹脂硬化剤として利用する場合には、アニオン受容体とともに使用する。アニオン受容体としては、本発明の第四級イミダゾリウム塩誘導体のアニオンとエポキシ樹脂硬化条件下で反応するものであればよい。たとえばSn、Znなどの金属、Zn、Mn、Fe、Coなどのアセチルアセトナート、Mg、Ca、Al等の酸化物、水酸化物、炭酸塩、K、Zn、Pb、Feなどのカルボン酸塩、ジシアンジアミド、イミダゾール等のアミン等を挙

げることができる。これらの1種または2種以上を本発明の第四級イミダゾリウム塩誘導体1モルに対し0.1~1.5モル程度で使用する事ができる。特に好ましいのはZn、Sn、 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ 、MgO、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉄、オレイン酸カリウム、鉄アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナートなどである。

【0021】

【発明の実施の形態】

第四級イミダゾリウム塩誘導体の合成

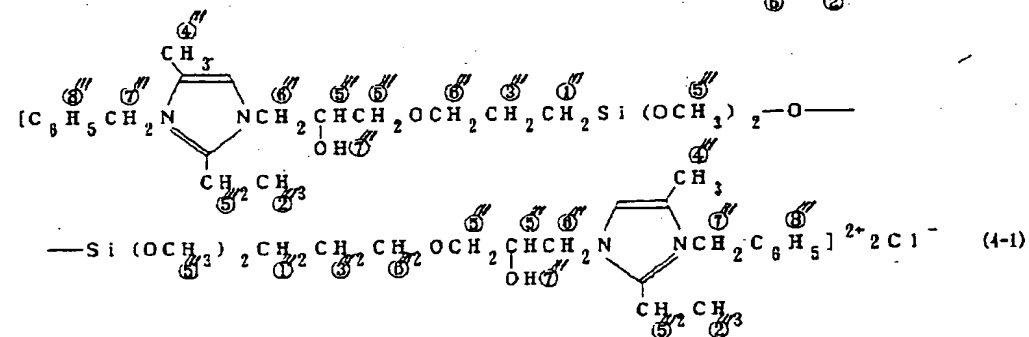
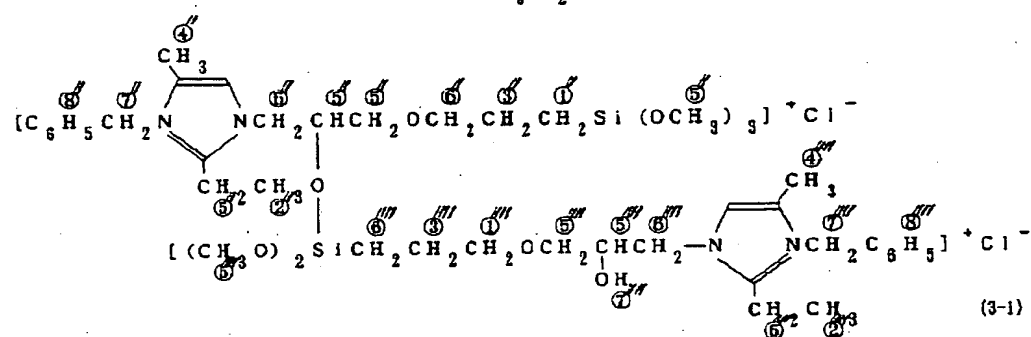
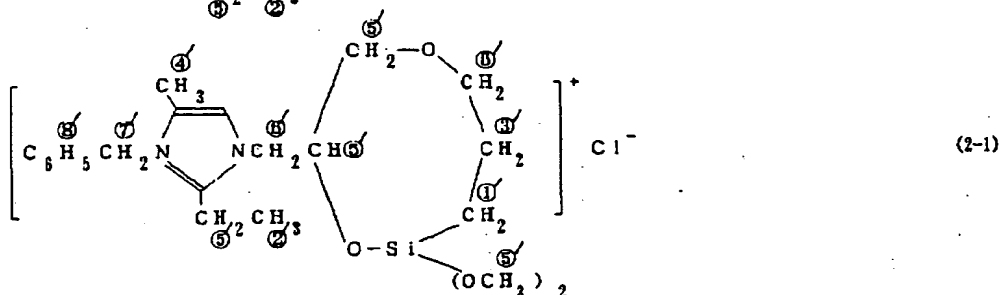
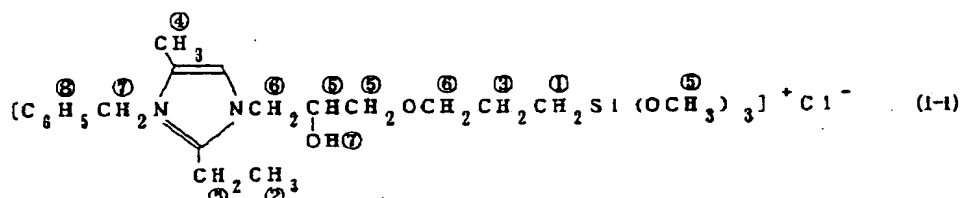
実施例1

2-エチル4-メチルイミダゾール22.0g(0.2mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47.27g(0.2mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させ、2-エチル4-メチルイミダゾールシラン化合物を得た。次に、反応物を140℃まで昇温し四級化剤である塩化ベンジル25.4g(0.2mol)を140℃に温度を保った反応溶液に30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに140℃の温度で1時間反応させた。反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。反応中間体である2-エチル4-メチルイミダゾールシラン化合物及び反応生成物である下記式(1-1)、(2-1)、(3-1)、(4-1)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の混合物(混合モル比=(1-1):(1-2)+(1-3):(1-4)=42:37:21)であった。同定はFT-IR、NMRにより行った。その結果を図2~図5に示す。なお、図2~図5中の丸付き数字は、下記式の丸付き数字に符号する。

【0022】

【化9】

図2の¹H-NMRは下記式を表わす。



【0023】

【化10】

図3の ^{13}C -NMRは下記式を表わす。

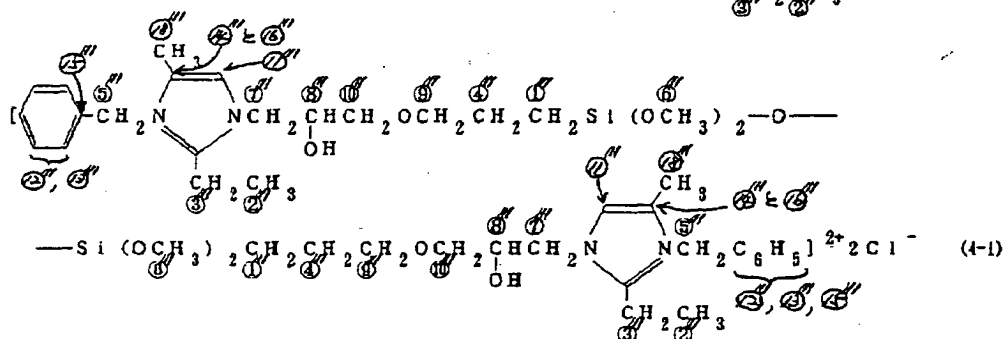
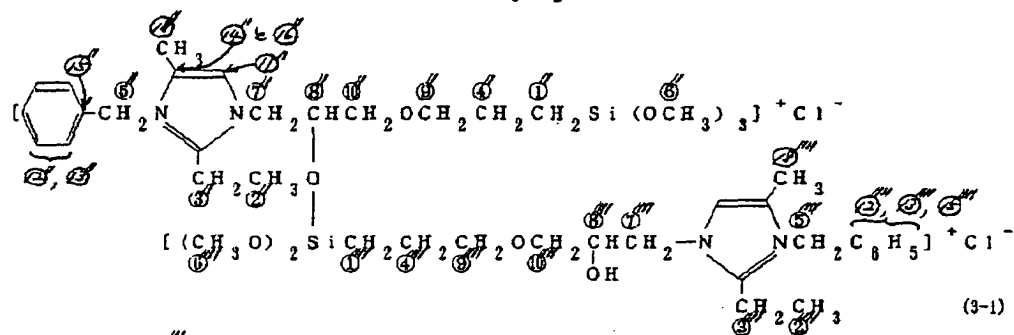
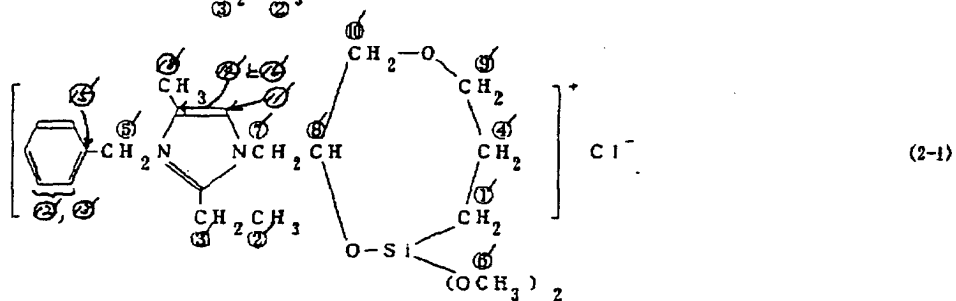
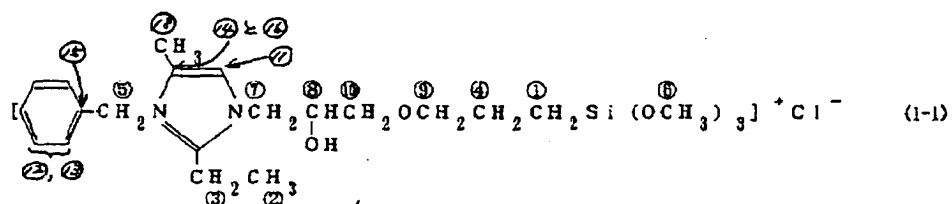
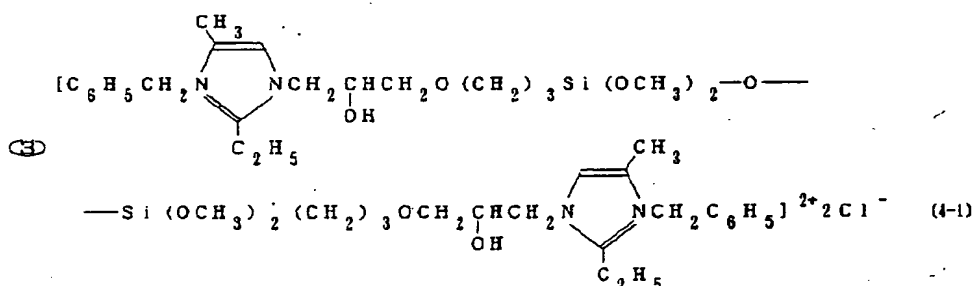
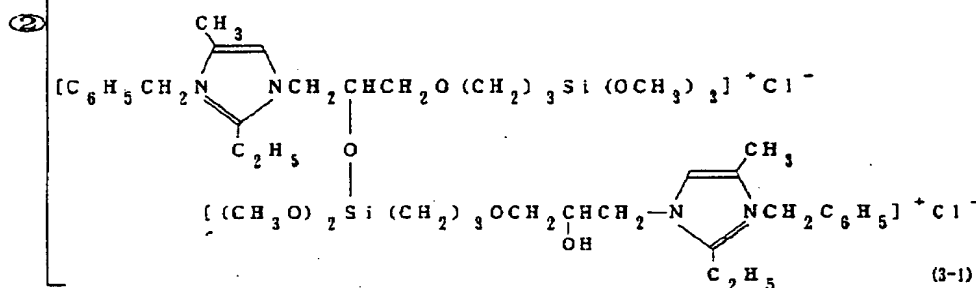
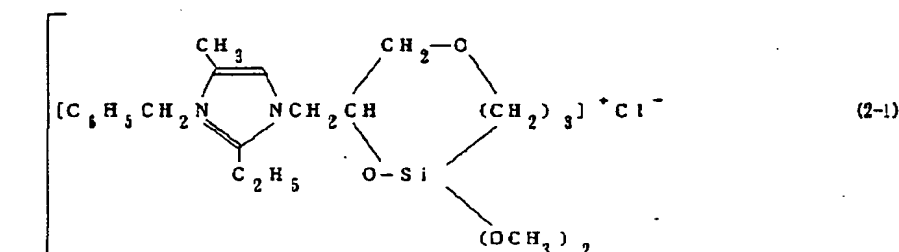
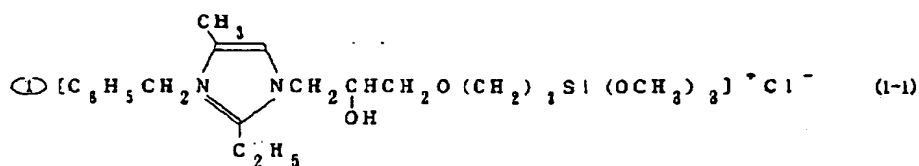


図4の ^{29}Si -NMRは下記式を表わす。



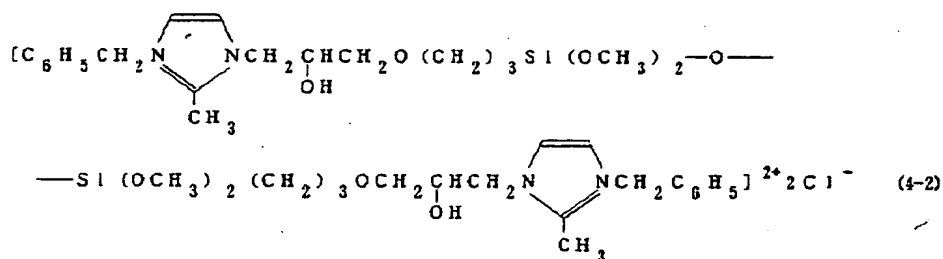
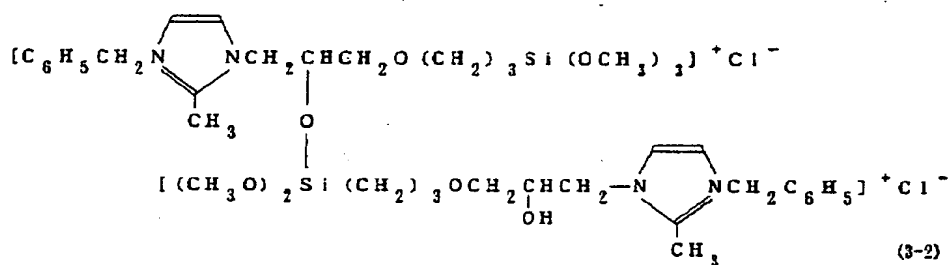
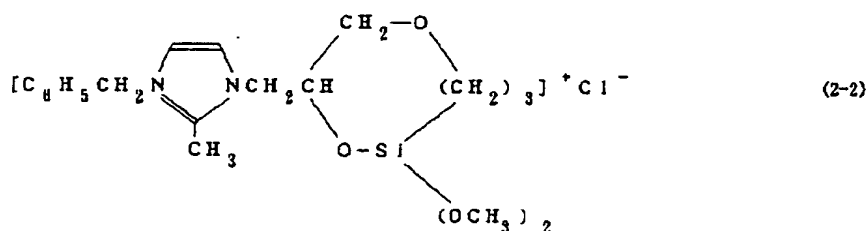
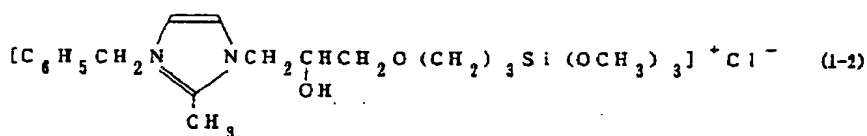
【0025】実施例2

2-メチルイミダゾール16.4g (0.2mol)を95℃に加熱し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン42.27g (0.2mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させ、2-メチルイミダゾールシラン化合物を得た。次に、反応物を120℃まで昇温し四級化剤である塩化ベンジル25.4

g (0.2mol)を120℃に温度を保った反応溶液に30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに120℃の温度で1時間反応させた。反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。これは下記式(1-2)、(2-2)、(3-2)、(4-2)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の混合物であった。

【0026】

【化12】



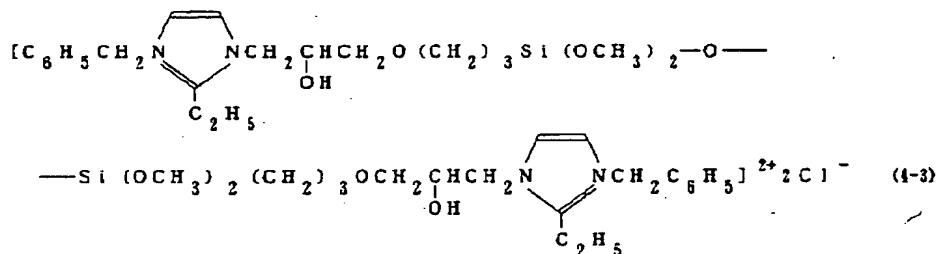
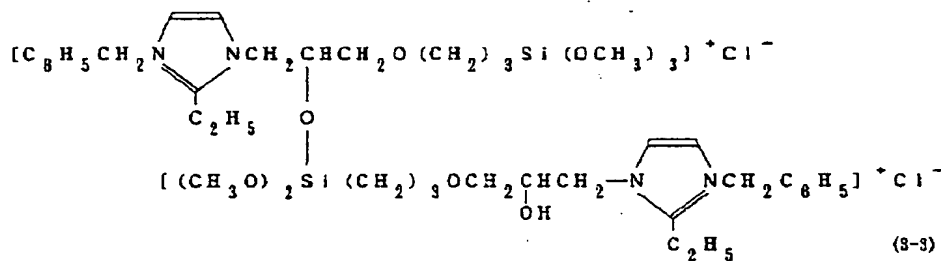
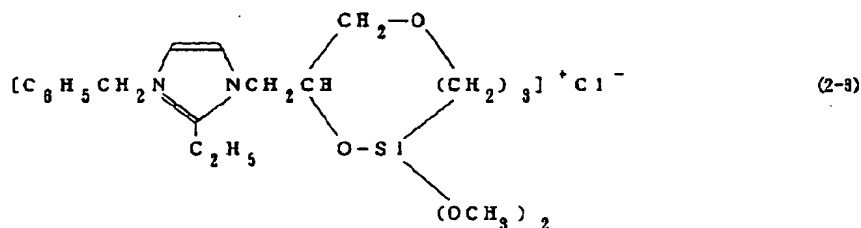
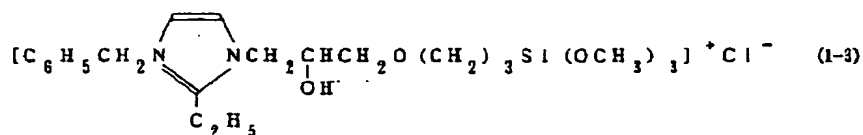
【0027】実施例3

2-エチルイミダゾール19.2g(0.2mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47.27g(0.2mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させ、2-エチルイミダゾールシラン化合物を得た。次に、反応物を125℃まで昇温し四級化剤である塩化ベンジル25.4

g(0.2mol)を125℃に温度を保った反応溶液に30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに125℃の温度で1時間反応させた。反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。これは下記式(1-3)、(2-3)、(3-3)、(4-3)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の混合物であった。

【0028】

【化13】



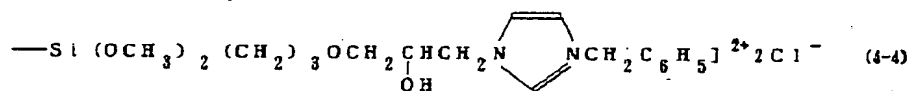
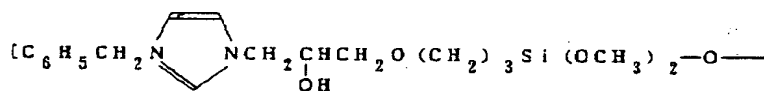
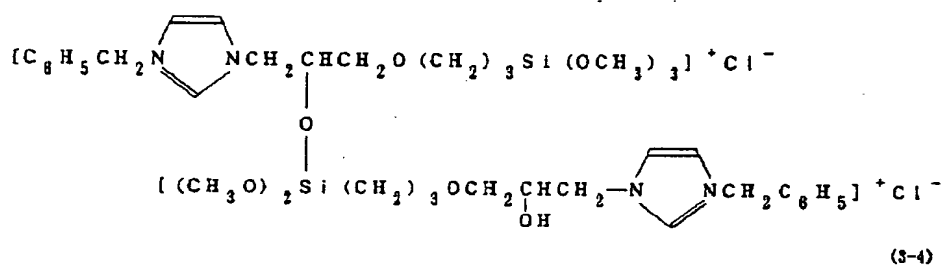
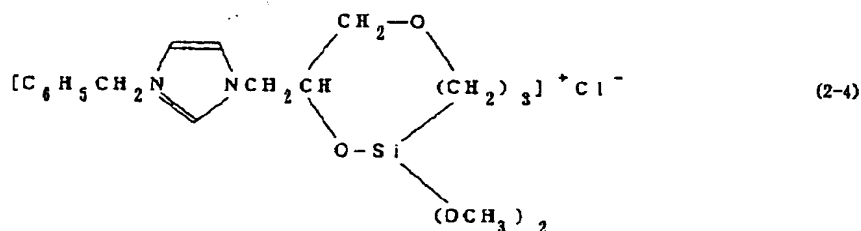
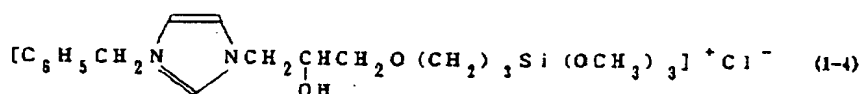
【0029】実施例4

イミダゾール13.62g (0.2mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン47.27g (0.2mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させイミダゾールシラン化合物を得た。次に、四級化剤である塩化ベンジル25.4g (0.2mol)を95℃に温度を保った反応

溶液に30分かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させた。反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。これは下記式(1-4)、(2-4)、(3-4)、(4-4)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の混合物であった。

【0030】

【化14】



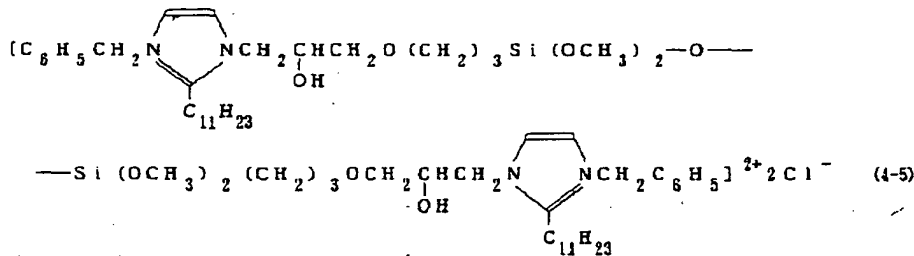
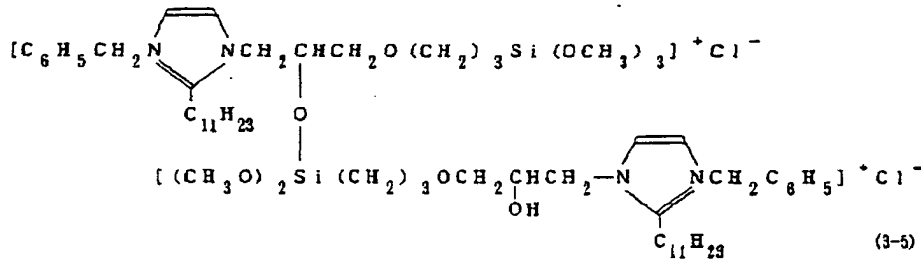
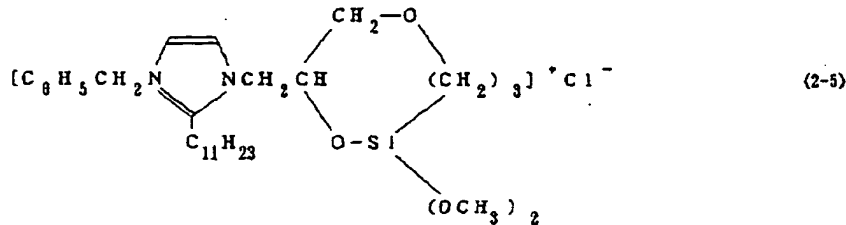
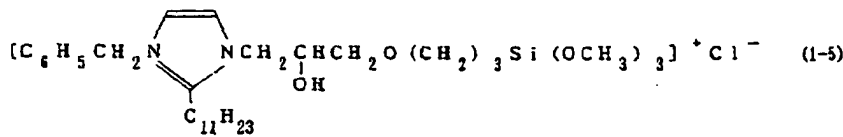
【0031】実施例5

2-ウンデシルイミダゾール22.2g(0.1mol)を95℃で融解し、アルゴン雰囲気下で攪拌しながら、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン23.64g(0.1mol)を30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに95℃の温度で1時間反応させ、2-ウンデシルイミダゾールシラン化合物を得た。次に、反応物を120℃まで昇温し四級化剤である塩化ベンジル25.4g(0.2mol)を120℃に温度

を保った反応溶液に30分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに120℃の温度で1時間反応させた。反応生成物は透明な橙色の粘性液体として得られた。これは下記式(1-5)、(2-5)、(3-5)、(4-5)で表される第四級イミダゾリウム塩誘導体の混合物であった。

【0032】

【化15】



【0033】エポキシ樹脂硬化剤としての第四級イミダゾリウム塩誘導体の評価

実施例6

エポキシ樹脂として油化シェルエポキシ製エビコート828を用い、硬化剤として実施例1～5で得られた第四級イミダゾリウム塩誘導体を $2.89 \times 10^3 \text{mol}$ とアニオン受容体 $1.45 \times 10^3 \text{mol}$ とを前述したエ

ポキシ樹脂100gに混合し回転粘度計により40℃で貯蔵中のエポキシ樹脂組成物の粘度変化の測定を行い、貯蔵安定性を評価した。結果を図1に示す。なお、評価に用いたエポキシ樹脂組成物を表1に示す。

【0034】

【表1】

表1 新規第四級イミダゾリウム塩誘導体を硬化剤に用いたエポキシ樹脂組成物

実施例No.	第四級イミダゾリウム塩	アニオン受容体
実施例6-1	実施例1で得られた化合物	亜鉛アセチルアセトナート
実施例6-2	実施例2で得られた化合物	亜鉛アセチルアセトナート
実施例6-3	実施例3で得られた化合物	亜鉛アセチルアセトナート
実施例6-4	実施例4で得られた化合物	亜鉛アセチルアセトナート
実施例6-5	実施例5で得られた化合物	亜鉛アセチルアセトナート
実施例6-6	実施例4で得られた化合物	合成ハイドロタルサイト

【0035】なお、比較例1としては硬化剤として2-エチル4-メチルイミダゾールを $2.89 \times 10^3 \text{mol}$ をエポキシ樹脂100gに対して用いて同様な評価を行った。

【0036】実施例7

実施例6で評価した組成を用いて150℃におけるゲルタイムを測定した。得られた結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

表2 新規第四級イミダゾリウムを硬化剤に用いたエポキシ樹脂組成物のゲルタイム

サンプル	組 成 物	ゲルタイム
実施例7-1	実施例6-1で得られた組成物	3分33秒
実施例7-2	実施例6-2で得られた組成物	6分05秒
実施例7-3	実施例6-3で得られた組成物	7分42秒
実施例7-4	実施例6-4で得られた組成物	16分59秒
実施例7-5	実施例6-5で得られた組成物	5分30秒
実施例7-6	実施例6-6で得られた組成物	2分59秒
比較例2	比較例1で得られた組成物	59秒

【0038】実施例8

実施例6で評価した組成を用いてステンレス板（SUS 304）を張り合わせ100℃×1時間、150℃×1時間の条件で硬化し、引っ張り剪断強度を評価した。な

お、測定条件はJISK6850に準拠した。得られた結果を表3に示す。

【0039】

【表3】

表3 新規第四級イミダゾリウム塩を硬化剤に用いたエポキシ樹脂組成物の接着特性

サンプル	組 成 物	引っ張り剪断強度(KN/cm ²)
実施例8-1	実施例6-1で得られた組成物	1.01
実施例8-2	実施例6-2で得られた組成物	0.98
実施例8-3	実施例6-3で得られた組成物	0.91
実施例8-4	実施例6-4で得られた組成物	1.40
実施例8-5	実施例6-5で得られた組成物	0.98
実施例8-6	実施例6-6で得られた組成物	1.01
比較例3	比較例1で得られた組成物	0.68

【0040】実施例9

実施例6で評価した組成を用いてエポキシ樹脂硬化物を作成し、曲げ強度測定を行った。得られた結果を表4に

示す。

【0041】

【表4】

表4 新規第四級イミダゾリウム塩を硬化剤に用いたエポキシ樹脂組成物の曲げ強度

サンプル	組 成 物	曲げ強度(N/mm ²)
実施例9-1	実施例6-1で得られた組成物	93.1
実施例9-2	実施例6-2で得られた組成物	103.0
実施例9-3	実施例6-3で得られた組成物	105.6
実施例9-4	実施例6-4で得られた組成物	110.2
実施例9-5	実施例6-5で得られた組成物	103.0
実施例9-6	実施例6-6で得られた組成物	113.8
比較例4	比較例1で得られた組成物	99.9

【0042】実施例10

親水性表面処理剤としての第四級イミダゾリウム塩誘導体の評価

実施例1で得られた第四級イミダゾリウム塩誘導体の6wt%メタノール溶液を調製し、親水性表面処理液とした。表面処理基材としては電解銅箔（厚さ75μm、4.5×4.5cm）を用い、アセトンで脱脂した後、

3%の硫酸水溶液で洗浄し、表面処理に供した。表面処理はスピンコーターにより500rpmで一分間処理液を塗布することにより行った。親水性の評価方法としては表面処理した銅箔の表面濡れ性を水の接触角を測定することにより行った。得られた評価結果を表5に示す。

【0043】

【表5】

表5 第四級イミダゾリウム塩誘導体の親水性表面処理剤とした時の評価

サンプル	第四級イミダゾリウム塩誘導体	水の接触角(度)
実施例10	実施例1で得られた化合物	10.2
比較例5	未 処 理	70.6

【0044】実施例11

抗菌剤としての第四級イミダゾリウム塩誘導体の評価（試験方法）

(1) 評価用孢子懸濁液の調製

評価菌種をPDAスラント培地（OXOIDCM139 Potato Dextrose Ager）にて、2

5℃、7日間の培養を3回以上継代した菌種のスラントに、滅菌した0.005%スルホこはく酸ジオクチルナトリウム水溶液10mlを加え孢子を懸濁させた後、濾過して得られた孢子懸濁液の菌数を 10^5 cfu/mlに調整し評価に供した。

【0045】(2) 評価用培地

滅菌したPG培地(栄研E-MF08無菌試験用ブドウ糖ペプトン培地)を滅菌試験管に9ml分注し使用した。

【0046】(3) 最少阻止濃度測定

所定濃度(評価濃度の10倍濃度液)の薬剤(上記実施例5で得られた2-ウンデシルイミダゾールシラン化合物の第四級イミダゾリウム塩)検液1mlをPG培地9

mlの入った試験管に加える。さらに10μlの孢子懸濁液を接種し、25℃、10日間培養後、カビの生育の有無を確認する。

【0047】*各条件は3反復試験で行う。

【0048】評価判定は同一条件の3本の試験管で、

・カビが3本とも生育した場合は効果なし(-)

・カビが3本中2本に生育した場合はやや有効(±)

・カビが3本中1本以下に生育した場合は有効(+)

と評価し最少阻止濃度測定した。

【0049】(評価結果) 評価結果を表6に示す。

【0050】

【表6】

表6 新規表面処理剤の防カビ効果測定結果

評価菌種 Species	Inhibitory Concentration (μg/ml)							
	1.56 判定	3.13 判定	6.25 判定	12.5 判定	25 判定	100 判定	500 判定	1000 判定
A.niger (IFO 031125)	-	-	-	-	-	+	+	+
C.resinae (ATCC 38834)	-	-	+	+	+	+	+	+
P.spauloosum (ATCC 16348)	±	-	+	+	+	+	+	+
T.harzianum (ATCC 38500)	-	±	-	+	+	+	+	+

【0051】

【発明の効果】以上の評価結果より、本発明による新規第四級イミダゾリウム塩誘導体はエポキシ樹脂用硬化剤として貯蔵安定性が良好であり、得られたエポキシ樹脂組成物は優れた接着特性および機械的強度を有することが判明した。また、本発明による化合物は親水性表面処理剤としても、また抗菌剤としても有効であることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例6-1～6-6および比較例1におけるエポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を示す図。

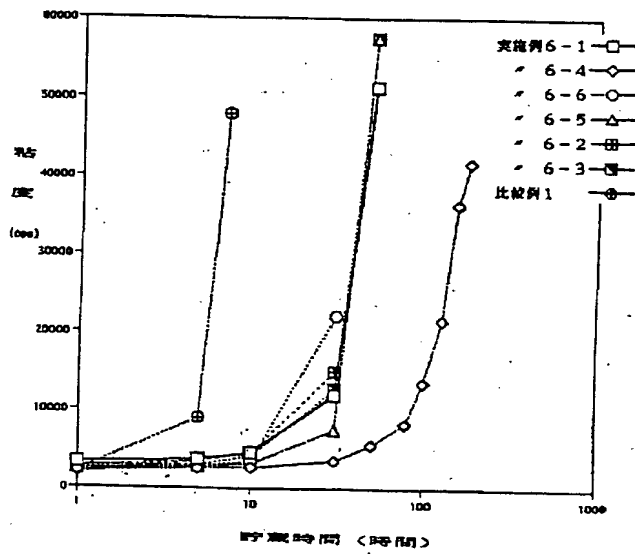
【図2】実施例1で得られた2-エチル-4-メチルイミダゾールシランベンジルクロライド塩の ^1H -NMRスペクトル。

【図3】同上 ^{13}C -NMRスペクトル(NNE法)。

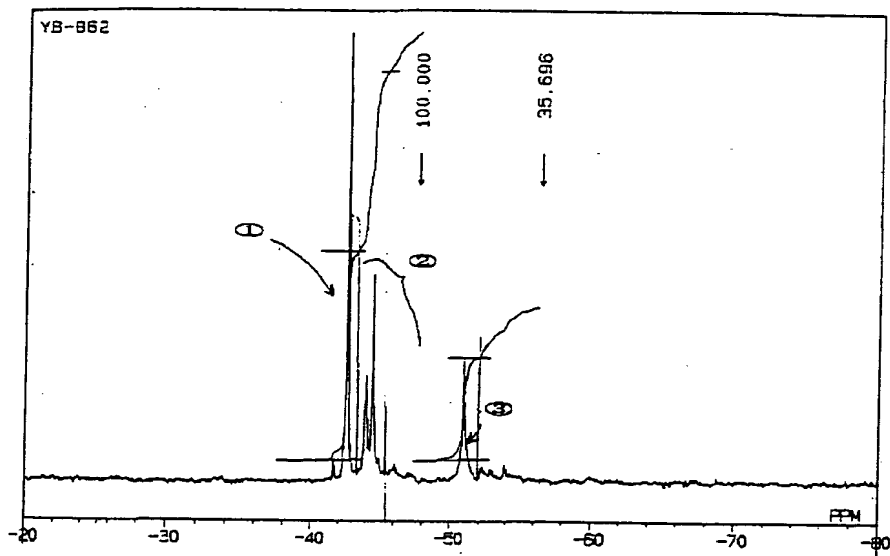
【図4】同上 ^{29}Si -NMRスペクトル。

【図5】同上IRスペクトル。

【図1】

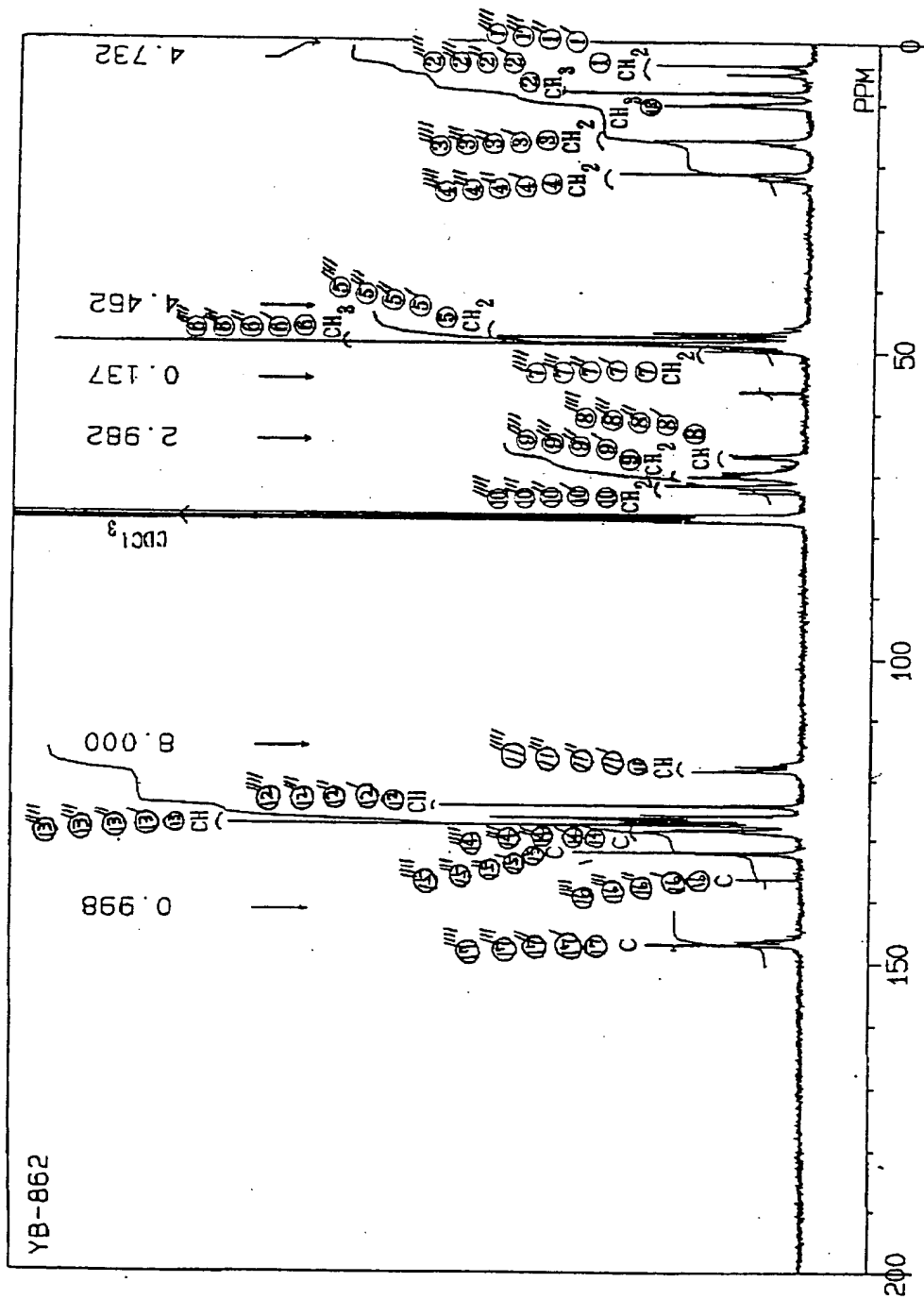


【図4】



[illegible]

【図3】



【図5】

